BUILDING MATERIAL AND COATING COMPOSITION THEREFOR

Patent number:

JP2001040211

Publication date:

2001-02-13

Inventor:

SHIMADA JIYUNSEISHI; SAKAGAMI TOSHIKI

Applicant:

JSR CORP

Classification:

- international:

C08L83/04; C08L27/12; C09D127/12; C09D183/04

- european:

Application number:

JP19990214263 19990728

Priority number(s):

JP19990214263 19990728

Abstract of JP2001040211

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition excellent in antifouling functions by water and oil repellencies by including a fluorine-based polymer having specific silyl groups. SOLUTION: This composition comprises (A) an organosilane represented by the formula (R1)nSi(OR2)4-n (R1 is a 1-8C monovalent organic group; R2 is a 1-5C alkyl or the like; n is 0-2) (e.g. methyltrimethoxysilane) and (B) a polymer having a constituent unit represented by formula I (R3 to R5 are each CmY2m+1; m is 0-5; Y is F, H or Cl) and/or formula II (Rf is a an alkyl or an alkoxyalkyl containing F) and containing a silyl group having Si bound to a hydrolyzable group and/or hydroxyl group [e.g. the one represented by formula III (X is a halogen, an alkoxy or the like; R6 is H, a 1-10C alkyl or the like; i is 1-3)]. The amount of the component B used is preferably 20-800 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the structural unit represented by the formula in the component A.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-40211 (P2001-40211A)

(43)公開日 平成13年2月13日(2001.2.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FΙ	テーマコード(参考)
COBL 83/04		C 0 8 L 83/04	4 J 0 0 2
27/12		27/12	4 J 0 3 8
C 0 9 D 127/12		C 0 9 D 127/12	
183/04	•	183/04	

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 23 頁)

(21)出願番号	特願平11-214263	(71)出廣人 000004178
		ジェイエスアール株式会社
(22)出顧日	平成11年7月28日(1999.7.28)	東京都中央区築地2丁目11番24号
		(72)発明者 嶋田 遵生子
		東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
		エスアール株式会社内
		(72)発明者 阪上 俊規
		東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
		エスアール株式会社内
		(74)代理人 100085224
		弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 建材用コーティング組成物および建材

(57)【要約】

【課題】 保存安定性に優れ、かつ密着性、耐アルカリ性、耐有機薬品性、耐候性、耐湿性、耐 (温) 水性などを低下させずに、塗膜硬度が高く、飛水性および飛油性による防汚性機能に優れた、建材用コーティング組成物を得る。

【解決手段】 (a)(R^1) $_n$ S i(OR^2) $_{4-n}$ で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれる少なくとも 1 種、ならびに、(b)加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を有するフッ素系重合体を含む、建材用コーティング組成物。

【特許請求の範囲】

(2)で表される構成単位

【請求項1】 (a)下記一般式(1) (R^1) $_n$ Si (OR^2) $_{4-n}$ ·····(1) (式中、 R^1 は、2個存在するときは同一または異なり、炭素数1~8の1価の有機基を示し、 R^2 は、同一または異なり、炭素数1~5のアルキル基または炭素数1~6のアシル基を示し、nは0~2の整数である。)で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれる少なくとも1種、ならびに(b)(b-1)下記一般式

(式中、 $R^3 \sim R^5$ は $C_m Y_{2n+1}$ 、 $m=0\sim5$ の整数、 Yはそれぞれ独立に、F、HおよびC1 から選ばれる。)および/または(b-2)下記一般式(3)で表される構成単位

「式中、R f はフッ素原子を含むアルキル基またはアルコキシアルキル基を示し、R³~R⁵ は一般式(2)と同義であり、同義の範囲内で、一般式(2)のR³~R⁵ と異なっていてもよい。〕を有し、かつ、加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を含む重合体の群から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする建材用コーティング組成物

【請求項2】 請求項1記載の建材用コーティング組成物からなる塗膜を有する建材。

【請求項3】 下記(i)または(ii)の組成物からなる塗膜を有し、その上に、請求項1記載の建材用コーティング組成物からなる塗膜を有することを特徴とする建材。

(i)(a)下記一般式(1)

$$(R^1)_n$$
 S i $(OR^2)_{4-n}$ · · · · · (1)

(式中、 R^1 は、2個存在するときは同一または異なり、炭素数 $1\sim8$ の1価の有機基を示し、 R^2 は、同一または異なり、炭素数 $1\sim5$ のアルキル基または炭素数 $1\sim6$ のアシル基を示し、nは $0\sim2$ の整数である。)で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれた少なくとも1種を含有するコーティング組成物。

(ii)上記(a)成分、ならびに(b')加水分解性基 および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシ リル基を含有する重合体を含有するコーティング組成 物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、揺水性および揺油性による防汚性機能に優れた建材用コーティング組成物に関し、詳しくは、シリル基を有するフッ素系重合体を含有するオルガノシラン系の建材用コーティング組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】オルガノシラン系コーティング材は、耐候(光)性、耐汚染性などに優れたメンテナンスフリーのコーティング材として技術開発が進められている。このようなオルガノシラン系コーティング材に対する要求性能はますます厳しくなっており、近年では、塗膜外観、密着性、耐候性、耐熱性、耐アルカリ性、耐有機薬品性、耐湿性、耐(温)水性、耐絶縁性、耐摩耗性、耐汚染性などに優れ、硬度の高い塗膜を形成することのできるコーティング材が求められている。

【0003】特に、耐汚染性を改善するためには、塗膜表面を親水性化するとよいことが認められているが、これは、水が介在した場合の汚染回復性(洗浄性)の向上を目的としてなされる処理であり、汚染物質の付着量に対して汚染回復性が上回った場合のみ、耐汚染性の効果が得られる。これに対し、塗膜に疣水・焼油性を持たせる方法によれば、汚染物質が親水性、親油性のいずれの物質であっても、塗膜への付着性を低減させることができる。従来、塗膜への焼水・焼油性の付与は、オイルや界面活性剤の添加によって行われているが、このような方法では、長期にわたって耐汚染性を維持することは困難である。

【0004】一方、オルガノシラン系コーティング材に対する要求性能をある程度満たすコーティング用組成物として、オルガノシランの部分縮合物、コロイダルシリカの分散液およびシリコーン変性アクリル樹脂を配合した組成物(特開昭60-135465号公報)、オルガノシランの縮合物、ジルコニウムアルコキシドのキレート化合物および加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂を配合した組成物(特開昭64-1769号公報)、オルガノシランの縮合物、コロイド状アルミナおよび加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂を配合した組成物(米国特許第4,904,721号明細書)などが提案されている

【0005】しかしながら、上記特開昭60-135465号公報および米国特許第4,904,721号明細書に記載されている組成物から得られる塗膜は、長時間の紫外線照射により光沢が低下するという欠点がある。また、上記特開昭64-1769号公報に記載されてい

る組成物は、保存安定性が充分ではなく、固形分濃度を 高くすると短期間でゲル化し易いという問題を有してい る.

【0006】さらに、本願出願人は、既に、オルガノシランの加水分解物および/またはその部分縮合物、加水分解性および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を有するビニル系樹脂、金属キレート化合物、ならびにβージケトン類および/またはβーケトエスエル類を含有するコーティング用組成物(特開平5-345877号公報)を提案している。この組成物は、オルガノシラン系コーティング材に求められている上記塗膜性能のバランスに優れているが、これらの性能に新たに廃水性、廃油性、滑り性などを付与した新規な材料が強く求められている。

【0007】一方、特開平8-267646号公報に は、基材の表面に無機質の親水性物質と光触媒機能を有 する親水性物質からなる層を形成した防汚性部材が、ま た、特開平9-207263号公報には、サニタリー用 メタクリル系樹脂板の表面に光触媒粒子の薄膜または光 触媒粒子を含有する薄膜が形成されたサニタリー用メタ クリル系樹脂板が提案されている。しかしながら、これ らの技術は、いずれも、光触媒の超親水性を利用したも のであり、光と水の存在下において、汚染物質の付着量 に対して汚染回復性が上回った場合のみ、耐汚染性の効 果が得られる。また、光触媒を用いた親水性塗膜は、水 および光のない場所では防汚の効果が現れない。また、 特開平9-228073号公報には、表面に廃水性被膜 が形成された挽水性部材において、挽水性被膜の下地層 として光触媒粒子および電子捕捉性金属を含む層が形成 された挽水性部材が提案されている。しかしながら、こ の技術では、下地層の光触媒によって挽水性被膜が劣化 しやすく、また、挽水性被膜に用いられているポリテト ラフルオロエチレンは表面処理が難しかったり、高価で あるなどの難点を有する。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、特定のオルガノシラン成分とシリル基を有するフッ素系重合体を含有し、保存安定性に優れ、かつ密着性、耐アルカリ性、耐有機薬品性、耐候性、耐湿性、耐(温)水性などを低下させずに、優れた飛水性および飛油性による防汚性機能を有する建材用コーティング組成物を提供することにある。

[0009]

【課題を解決するための手段】本発明は、(I)(a) 下記一般式(1)

 $(R^1)_n$ Si $(OR^2)_{4-n}$ · · · · · · (1) (式中、 R^1 は、2個存在するときは同一または異なり、炭素数1~8の1価の有機基を示し、 R^2 は、同一または異なり、炭素数1~5のアルキル基または炭素数1~6のアシル基を示し、nは0~2の整数である。) で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれる少なくとも1種、ならびに(b)(b-1)下記一般式(2)で表される構成単位(以下「(b-1)構成単位」ともいう)、

(式中、 $R^3 \sim R^5$ は $C_m Y_{2n+1}$ 、 $m=0\sim5$ の整数、Yはそれぞれ独立に、F、HおよびC1から選ばれる。)および/または(b-2)下記-般式(3)で表される構成単位(以下「(b-2)構成単位」ともいう)

「式中、Rfはフッ素原子を含むアルキル基またはアルコキシアルキル基を示し、R³~R⁵は一般式(2)と同義であり、同義の範囲内で、一般式(2)のR³~R⁵と異なっていてもよい。〕を有し、かつ、加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を含む重合体(以下「シリル基含有フッ素系合体」ともいう)の群から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする建材用コーティング組成物(以下「組成物(I)」ともいう)を提供するものである。また、本発明は、物品の表面に、上記建材用コーティング組成物からなる塗膜を有する建材を提供するものである。さらに、本発明は、下記(i)または(ii)の組成物からなる塗膜を有し、その上に、請求項1記載の建材用コーティング組成物からなる塗膜を有することを特徴とする建材を提供するものである。

(i)上記(a)成分を含有するコーティング組成物 (以下「組成物(i)」ともいう)。

(ii)上記(a)成分、ならびに(b')加水分解性基 および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシ リル基を含有する重合体(以下「シリル基含有重合体」 ともいう)を含有するコーティング組成物(以下「組成 物(ii)」ともいう)。

[0010]

【発明の実施の形態】<u>建材用コーティング組成物</u> (a)成分:本発明のコーティング組成物に配合される (a)成分は、上記一般式(1)で表されるオルガノシ ラン(以下「オルガノシラン(1)」ともいう)、オル ガノシラン(1)の加水分解物、およびオルガノシラン (1)の縮合物から選択された少なくとも1種である。すなわち、(a)成分は、これら3種のうちの1種だけでもよいし、任意の2種の混合物であってもよい。ここで、上種類すべてを含んだ混合物であってもよい。ここで、上記オルガノシラン(1)の加水分解物は、オルガノシラン(1)に2~4個含まれるOR²基がすべて加水分解されている必要はなく、例えば、1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいはこれらの混合物であってもよい。また、上記オルガノシラン(1)の縮合物は、オルガノシラン(1)の加水分解物のシラノール基が縮合してSiOOSi秸合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも包含した概念である。

【0011】一般式(1)において、R1の炭素数1~8の1価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、ロープロピル基、iープロピル基、ローブチル基、iーブチル基、secーブチル基、セーブチル基、ローベキシル基、ローヘアチル基、ローオクチル基、フロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、ベンゾイル基、トリオイル基などのアシル基、ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基、フェニル基、グリシジル基、(メタ)アクリルオキシ基、ウレイド基、アミド基、フルオロアルキル基、フルオロアセトアミド基、イソシアナート基などのほか、これらの基の置換誘導体などを挙げることができる。

【0012】R¹ の置換誘導体における置換基としては、例えば、ハロゲン原子、置換もしくは非置換のアミノ基、水酸基、メルカプト基、イソシアナト基、グリシドキシル基、3,4-エボキシシクロヘキシル基、(メタ)アクリロキシル基、ウレイド基、アンモニウム塩基などを挙げることができる。ただし、これらの置換誘導体からなるR¹ の炭素数は、置換基中の炭素原子を含めて8以下である。一般式(1)中に、R¹ が2個存在するときは、相互に同一でも異なってもよい。

【0013】また、R² の炭素数1~5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、nープロピル基、iープロピル基、nーブチル基、secーブチル基、tーブチル基、nーペンチル基などを挙げることができ、炭素数1~6のアシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、カプロイル基などを挙げることができる。一般式(1)中に複数個存在するR² は、相互に同一でも異なってもよい。

【0014】このようなオルガノシラン (1) の具体例 としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラーn-プロポキシシラン、テトラーi-プロポキシシラン、テトラーn-ブトキシシランなどのテト

ラアルコキシシラン類:メチルトリメトキシシラン、メ チルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、 エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシ シラン、nープロピルトリエトキシシラン、iープロピ ルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラ ン、nーブチルトリメトキシシラン、nーブチルトリエ トキシシラン、nーペンチルトリメトキシシラン、nー ヘキシルトリメトキシシラン、nーヘプチルトリメトキ シシラン、n-オクチルトリメトキシシラン、ビニルト リメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、シクロ ヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエト キシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルト リエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシ ラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3, 3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、 3,3,3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラ ン、ノナフルオロヘキシルトリメトキシシラン、ヘプタ デカフルオロデシルトリメトキシシラン、トリデカフル オロオクチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピル トリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシ シラン、2-ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、2 ーヒドロキシエチルトリエトキシシラン、2-ヒドロキ シプロピルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシプロピ ルトリエトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメ トキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリエトキシシ ラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3 ーメルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシ アナートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナ ートプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプ ロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピル トリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロへ キシル) エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エ ポキシシクロヘキシル) エチルトリエトキシシラン、3 - (メタ) アクリルオキシプロピルトリメトキシシラ ン、3-(メタ)アタクリルオキシプロピルトリエトキ シシラン、3ーウレイドプロピルトリメトキシシラン、 3-ウレイドプロピルトリエトキシシランなどのトリア ルコキシシラン類; ジメチルジメトキシシラン、ジメチ ルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエ チルジエトキシシラン、ジーn-プロピルジメトキシシ ラン、ジー n ープロピルジエトキシシラン、ジー i ープ ロピルジメトキシシラン、ジーi-プロピルジエトキシ シラン、ジーnーブチルジメトキシシラン、ジーnーブ チルジエトキシシラン、ジーn-ペンチルジメトキシシ ラン、ジーn-ペンチルジエトキシシラン、ジーn-ヘ キシルジメトキシシラン、ジーn-ヘキシルジエトキシ シラン、ジーnーヘプチルジメトキシシラン、ジーnー ヘプチルジエトキシシラン、ジーn-オクチルジメトキ シシラン、ジーnーオクチルジエトキシシラン、ジーn ーシクロヘキシルジメトキシシラン、ジーnーシクロヘ

キシルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルメチルジメトキシシランなどのジアルコキシシラン類のほか、メチルトリアセチルオキシシラン、ジメチルジアセチルオキシシランなどを挙げることができる。【0015】これらのうち、トリアルコキシシラン類、ジアルコキシシラン類が好ましく、また、トリアルコキシシラン類としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランが好ましく、さらに、ジアルコキシシラン類としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランが好ましい。

【0016】本発明において、オルガノシラン(1)としては、特に、トリアルコキシシランのみ、あるいは、トリアルコキシシラン40~95モル%とジアルコキシシラン60~5モル%との組み合わせが好ましい。ジアルコキシシランをトリアルコキシシランと併用することにより、得られる塗膜を柔軟化し、耐アルカリ性を向上させることができる。

【0017】オルガノシラン(1)は、そのまま、あるいは加水分解物および/または縮合物として使用される。オルガノシラン(1)を加水分解物および/または縮合物として使用する場合は、予め加水分解・縮合させて(a)成分として使用することもできるが、後述するように、オルガノシラン(1)を残りの成分と混合して組成物を調製する際に、適量の水を添加することにより、オルガノシラン(1)を加水分解・縮合させて、(a)成分とすることが好ましい。(a)成分が縮合物として使用されるとき、該縮合物のポリスチレン換算量平均分子量(以下「Mw」ともいう)は、好ましくは、800~100,000、さらに好ましくは、1,

【0018】また、(a) 成分の市販品には、三菱化学 (株) 製のMKCシリケート、コルコート製のエチルシリケート、東レ・ダウコーニング社製のシリコンレジン、 東芝シリコーン (株) 製のシリコンレジン、 日本ユニカ (株) 製のシリコンオリゴマーなどがあり、これらをそのまま、または縮合させて使用してもよい。

000~50,000である。

【0019】本発明において、(a)成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0020】(b)シリル基含有フッ素系重合体:本発明における(b)成分は、上記(b-1)構成単位および/または上記(b-2)構成単位を有し、かつ、加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基(以下、「特定シリル基」ともいう)を有し、好ましくは、特定シリル基を重合体分子鎖の末端および/または側鎖に有するフッ素系重合体である。このような(b)成分は、本発明のコーティング組成物から得られる塗膜を硬化させる際に、そのシリル基中の加水分解性基および/または水酸基が、上記(a)成分と

共縮合することにより、優れた塗膜性能をもたらすことができる。(b)成分における特定シリル基の含有量は、(b)成分中に、通常、0.1~60モル%、好ましくは、0.5~50モル%である。

【0021】特定シリル基は、好ましくは下記一般式 (4)

$$(R^{6})_{3-1}$$
 $|$
 $-S_{1}-X_{1}$

(式中、Xはハロゲン原子、アルコキシ基、アセトキシ基、フェノキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基などの加水分解性基または水酸基を示し、 R^6 は水素原子、炭素数 $1\sim10$ のアルキル基または炭素数 $1\sim10$ のアラルキル基を示し、iは $1\sim3$ の整数である)で表される。

【0022】(b)成分は、上記一般式(2)で表される(b-1)構成単位を構成することとなる単量体(以下「(b-1)単量体」ともいう)および/または上記一般式(3)で表される(b-2)構成単位を構成することとなる単量体(以下「(b-2)単量体」ともいう)と、上記一般式(4)で表される(b-3)特定シリル基を構成する、加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を含有する(b-3)単量体を重合して得られ、また、必要に応じて、(b-4)これらの単量体と共重合可能な他の単量体(以下「(b-4)単量体と共重合可能な他の単量体(以下「(b-4)単量体」ともいう)をさらに含めて重合して得てもよい。上記(b-4)単量体は、(b-1)単量体と(b-2)単量体に含まれない、フッ素原子を有するものであってもよい。

【0023】また、(b)成分は、上記の(b-1)単量体および/または(b-2)単量体を重合して得られる重合体、または、これらの単量体に、必要に応じて、(b-4)単量体をさらに含めて重合して得られる重合体の炭素-炭素二重結合に、上記加水分解性基または水酸基と反応し得る官能基を有するシラン化合物(以下「(b-5)シラン化合物」ともいう)を付加反応させて得てもよい。

【0024】(b-1)単量体;(b-1)単量体は、下記一般式(2)'で表される。

(式中、 $R^3 \sim R^5$ は $C_a Y_{2n+1}$ 、 $m=0\sim5$ の整数、 Yはそれぞれ独立に、F,HおよびC I から選ばれる。)

【0025】上記(b-1)単量体としては、例えば、 1個の重合性の不飽和二重結合および少なくとも1個の フッ素原子を有する化合物を挙げることができる。

(b-1)単量体の具体例としては、(イ) CF₂ = C F_2 , $CHF = CF_2$, $CH_2 = CF_2$, $CH_2 = CH$ F, CC1F=CF₂, CHC1=CF₂, CC1₂ = CF₂ 、CCIF=CCIF、CHF=CCI₂ 、CH $_2$ =CC1F、CC1 $_2$ =CC1Fなどのフルオロエチ レン類; CF₃ CF=CF₂、CF₃ CF=CHF、C F_3 $CH=CF_2$, CF_3 $CF=CH_2$, CF_3 CF=CHF, CHF₂ CF=CHF, CF₃ CH=CH₂, CH_3 $CF=CF_2$, CH_3 $CH=CF_2$, CH_3 CF $=CH_2$, CF_2 $CICF=CF_2$, CF_3 CCI=C F_2 , CF_3 CF = CFC1, CF_2 C1CC1 = CF2 CF2 C1CF=CFC1 CF2 CC1=CC1 $F, CF_2 CC1 = CC1_2, CC1_3 CF = CF_2,$ CF_2 $C1CC1=CC1_2$, $CFC1_2CC1=CC$ l_2 , CF_3 CF=CHC1 , $CC1F_2$ CF=CHC1, $CF_3CC1 = CHC1$, $CHF_2CC1 = CC1$ $_2$ 、 CF_2 $C1CH=CC1_2$ 、 CF_2 C1CC1=CHC1、CC13 CF=CHC1などのフルオロプロペ ン類:

(ロ) CF₃ CF₂ CF=CF₂、CF₃ CF=CFC F₃、CF₃ CH=CFCF₃、CF₂ =CFCF₂ C HF₂、CF₃ CH=CHCFCF₃、CF₂ CH=CH CF₃、CF₂ CF=CH₂、CF₂ CH=CH CF₃、CF₂ =CFCF₂ CH₃、CF₂ =CFCH₂ CH₃、CF₃ CH₂ CH=CH₂、CF₃ CH=C HCH₃、CF₂ =CHCH₂ CH₃ 、CH₃ CF₂ CH=CH₂、CFH₂ CH=CHCFH₂、CH₃ CF₂ CH=CH₂、CF₄ CH=CHCFH₂、CH₃ CF₃ (CF₂)₂ CF=CF₂ などの炭素数4以上のフルオロオレフィン類などが挙げられる。

【0026】これらのフッ素原子を含有する(b-1) 単量体は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせて 使用してもよい。

【0027】(b-2)単量体;(b-2)単量体は、 下記一般式(3)'で表される。

〔式中、R f はフッ素原子を含むアルキル基またはアルコキシアルキル基を示し、R 3 \sim R 5 は、一般式 (2)'と同義であり、同義の範囲内で、一般式 (2) $^\circ$ \sim R 5 と異なっていてもよい。〕

【0028】上記(b-2)単量体としては、例えば、 1個の重合性の不飽和二重結合、エーテル結合および少 なくとも1個のフッ素原子を有する化合物を挙げること ができる。(b-2)単量体の具体例としては、

 $(1) CH_2 = CH - O - Rf$

(Rfは、フッ素原子を含むアルキル基もしくはアルコ

キシアルキル基を示す)で表される(フルオロアルキル)ビニルエーテル、または、(フルオロアルコキシアルキル)ビニルエーテル類;

(ロ)パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、パーフルオロ(ブチルビニルエーテル)、パーフルオロ(イソブチルビニルエーテル)などのパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)などのパーフルオロ(プロポキシプロピルビニルエーテル)などのパーフルオロ(アルコキシアルキルビニルエーテル)類;

などを挙げることができる。これらのフッ素原子を含有する(b-2)単量体は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0029】なお、(b-1)単量体と(b-2)単量体を併用する場合には、ヘキサフルオロプロピレンとパーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテルまたはパーフルオロアルコキシアルキルパーフルオロビニルエーテルとを組み合わせて使用することが好ましい。

【0030】(b-3)単量体;(b-3)単量体は、 1分子中に重合性の不飽和二重結合、ならびに加水分解 性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を含有 する単量体である。上記(b-3)単量体としては、例 えば、下記一般式(4)

$$(R^{5})_{8-1}$$
 \vdots
 $R^{7} - S i - X_{1}$

〔式中のX, R^6 , i は、上記一般式(4)におけるそれぞれX, R^6 , i と同義であり、 R^7 は、重合性二重結合を有する有機基を示す〕で表されるシラン化合物(以下「不飽和シラン化合物」ともいう)などを挙げることができる。

【0031】上記不飽和シラン化合物の具体例として d, $CH_2 = CHSi(CH_3)(OCH_3)_2$, CH $_2$ =CHSi (OCH $_3$) $_3$, CH $_2$ =CHSi (OC $_2$ H_5 $)_3$ CH_2 = CHSi (CH_3) Cl_2 CH $_2$ = CHS i Cl₃ 、 CH₂ = CHCOO (CH₂) $_2$ $Si(CH_3)(OCH_3)_2, CH_2=CHCOO$ $(CH_2)_2$ Si $(OCH_3)_3$, CH_2 = CHCOO $(CH_2)_3 Si (CH_3) (OCH_3)_2 \ CH_2 =$ CHCOO (CH₂)₃ Si (OCH₃)₃ CH₂ = CHCOO (CH₂)₂ Si (CH₃) Cl₂ CH₂ =CHCOO(CH₂)₂ SiCl₃ CH₂ <math>=CHCOO (CH_2) 3 Si (CH_3) Cl_2 , CH_2 =CH $COO(CH_2)_3 SiCl_3 CH_2 = C(CH_3)$ $COO(CH_2)_2 Si(CH_3) (OCH_3)_2 C$ $H_2 = C (CH_3) COO (CH_2)_2 Si (OC$ H_3)₃ $CH_2 = C(CH_3)COO(CH_2)_3S$ $i (CH_3) (OCH_3)_2 \setminus CH_2 = C (CH_3) C$

OO (CH₂)₃ Si (OCH₃)₃, CH₂ = C (CH₃) COO (CH₂)₂ Si (CH₃) Cl₂, CH₂ = C (CH₃) COO (CH₂)₂ SiCl₃, CH₂ = C (CH₃) COO (CH₂)₃ Si (CH₃) Cl₂, CH₂ = C (CH₃) COO (CH₂)₃ Si Cl₃, CH₂

[0032] 【化1】

【化2】

【化3】

【化4】

【0033】などを挙げることができる。これらは、1 種単独あるいは2種以上を併用して用いることができ る。

【0034】(b-4)単量体;上記(b-1)~(b-3)単量体と共重合可能な他の単量体である(b-4)単量体としては、例えば、

(イ)メチル(メタ)アクリレート、 エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、nーブチル(メタ)アクリレート、iーブチル(メタ)アクリレート、iーアミル(メタ)アクリレート、iーアミル(メタ)アクリレート、へキシル(メタ)アクリレート、2ーエチルへキシル(メタ)アクリレート、nーオクチル(メタ)アクリレート、シクロへキシルメタクリレートなどの炭素数4~12のアルキル(メタ)アクリレート類;

(ロ) スチレン、 α - メチルスチレン、4 - メチルスチレン、2 - メチルスチレン、3 - メチルスチレン、4 - メトキシスチレン、2 - ヒドロキシメチルスチレン、4 - エチルスチレン、4 - エチルスチレン、4 - エトキシスチレン、3 , 4 - ジメチルスチレン、4 - クロロスチレン、4 - クロロー 4 - グリン、4 - クロロー 4 - グリン、4 - クロロー 4 - グリン、4 - クロロスチレン、4 - ビニル ナフタレンなどの芳香族ビニル単量体;

【0035】(ハ) ヒドロキシメチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシアシル (メタ) アクリレート、ヒドロキシへキシル (メタ) アクリレートなどのヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート アリルグリシジルエーテル、グリシジル (メタ) アクリレート、メチルグリシジル (メタ) アクリレートなどのエポキシ化合物:

【0036】(二)ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、デタンジオールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、バタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートなどの多官能性単量体;

【0037】(ホ)(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、マレイン酸アミド、マレイミドなどの酸アミド化合物;

(へ)塩化ビニル、塩化ビニリデン、脂肪酸ビニルエステルなどのビニル化合物:

(ト) 1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-ネオペンチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、2-シアノ-1, 3-ブタジエン、イソプレン、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基などの置換基で置換された置換直鎖共役ペンタジエン類、直鎖状および側鎖状の共役ヘキサジエンなどの脂肪族共役ジエン;

(チ)(メタ)アクリル酸、フマル酸、イタコン酸、モノアルキルイタコン酸、マレイン酸、クロトン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル 酸などのエチレン性不飽和カルボン酸:

【0038】(リ)アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物;

(ヌ) 4-(メタ) アクリロイルオキシー2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、<math>4-(メタ) アクリロイルアミノー2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、<math>4-(メタ) アクリロイルオキシー1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジンなどのピペリジン系モノマー・

【0039】(ル) ビニルグリシジルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシブチルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテルなどのビニルエーテル類;

【0040】(ヲ) アリルグリシジルエーテル、2-ヒ ドロキシエチルアリルエーテル、4-ヒドロキシブチル アリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテルなど のアリルエーテル類;

(ワ) メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n- ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、n-ペンチルビニルエーテル、n-ペンチルビニルエーテル、n-ペンチルビニルエーテル、n-ペキシルビニルエーテル、n-オクチルビニルエーテル、n-ドデシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテルもしくはシクロアルキルビニルエーテル類;

【0041】(カ)2,2,2-トリフルオロエチル (メタ)アクリレート、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル (メタ)アクリレート、2-(パーフルオロブチル)エチル (メタ)アクリレート、2-(パーフルオロヘキシル)エチル (メタ)アクリレート、2-(パーフルオロオクチル)エチル (メタ)アクリレート、2-(パーフルオロデシル)エチル (メタ)アクリレート、1H,1H,5H-オクタフルオロペンチル (メタ)アクリレート、1H,1H,2H,2H-ペプタデカフルオロデシル (メタ)アクリレートなどのファ素含有(メタ)アクリル酸エステル類;

などのほか、ジカプロラクトンなどが挙げられる。これらは、1種単独あるいは2種以上を併用して用いることができる。

【0042】(b-5)シラン化合物;付加反応に用いる(b-5)シラン化合物としては、メチルジクロルシラン、トリクロルシラン、フェニルジクロルシランなどのハロゲン化シラン類;メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、トリエトキシシランなどのアルコキシシラン類;メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセ

トキシシラン、トリアセトキシシランなどのアシロキシシラン類;メチルジアミノキシシラン、トリアミノキシシラン、ジメチル・アミノキシランなどのアミノキシシラン類などを挙げることができる。これらは、1種単独あるいは2種以上を併用して用いることができる。

【0043】上記(b)成分を製造する際の重合方法としては、例えば、一括して単量体を添加して重合する方法、単量体の一部を重合したのち、その残りを連続的にあるいは断続的に添加する方法、もしくは、単量体を重合の始めから連続的に添加する方法などが挙げられる。また、これらの重合方法を組み合わせた重合方法を採用することもできる。好ましい重合方法としては、溶液重合が挙げられる。溶液重合に使用される溶媒は、通常のものを使用できるが、そのうち、ケトン類、アルコール類が好ましい。この重合において、重合開始剤、分子量調整剤、キレート化剤、無機電解質は、公知のものを使用することができる。

【0044】(b)成分を構成する(b-1)構成単位と(b-2)構成単位との合計含有量は、(b)成分中に、通常、0.5~80モル%、好ましくは、1~70モル%である。0.5モル%未満では、挽水、挽油性を有しつつ、透明性、密着性などにも優れたバランスの良い塗膜を得るのが難しい場合がある。一方、80モル%を超えると、得られる塗膜が基板との密着性に劣るものとなる場合がある。このうち、(b-1)構成単位の含有量は、(b)成分中に、好ましくは、0.5~70モル%である。また、(b-2)構成単位の含有量は、

(b)成分中に、好ましくは、0.5~70モル%である。さらに、(b-3)構成単位の含有量は、特定シリル基の含有量が、(b)成分中に、通常、0.1~60モル%、好ましくは、0.5~50モル%となる量である。0.1モル%未満では、(a)成分との共縮合の効果が得られない。一方、60モル%を超えると、得られるコーティング組成物の保存安定性が悪くなる傾向にある。なお、共重合可能な他の単量体である(b-4)単量体からなる構成単位〔(b-4)構成単位〕は、

(b)成分中に、通常、90モル%以下、好ましくは、 80モル%以下程度である。

【0045】(b)成分のMwは、好ましくは、1,000~50,000、さらに好ましくは、5,000~30,000である。

【 0 0 4 6 】本発明において、(b)成分は、単独でまたは上記のようにして得られた2種以上を混合して使用することができる。

【0047】本発明における(b)成分の使用量は、

(a) 成分中の(R^1)_n $SiO_{(4-n)/2}$ [R^1 および nは、上記式(1)と同じ。以下、同様]で表される構造単位100重量部に対して、通常、20~800重量部、好ましくは、25~750重量部、さらに好ましくは、50~700重量部である。この場合、(b) 成分

の使用量が20重量部未満では、得られる塗膜の耐アルカリ性、耐クラック性が低下する傾向がある。一方、800重量部を超えると、塗膜の耐候性が低下する傾向がある。

【0048】なお、本発明においては、(b)成分と併用して、フッ素原子を含有せず、特定シリル基を含有するビニル系共重合体(以下「(b')成分」ともいう)を、本発明の効果を損なわない範囲で用いてもよい。この(b')成分は、上記(b-3)単量体と(b-4)単量体とを共重合させるか、または、(b-4)単量体を重合して得られる重合体に、上記(b-5)シラン化合物を付加反応させるなどして得られる。(b')成分の含有量は、(a)成分100重量部に対して、通常、500重量部以下である。

【0049】本発明の組成物および後述する下塗り用組成物は、通常、組成物を調製する際に、水が、オルガノシラン(1)を加水分解・縮合反応させ、あるいは、後述する粒子状成分を分散させるために添加される。本発明における水の使用量は、(a)成分中の(R^1) $_n$ S $10_{(4-n)/2}$ で表される構造単位1モルに対して、通常、 $0.5\sim3$ モル、好ましくは、 $0.7\sim2$ モル程度である。

【0050】また、本発明の組成物および後述する下塗 り用組成物には、主として、(a)成分、後記(c)~ (e)成分などを均一に混合させ、組成物の全固形分濃 度を調整し、かつ組成物の分散安定性および保存安定性 をさらに向上させるために、有機溶剤が使用される。 【0051】このような有機溶剤としては、上記各成分 を均一に混合できるものであれば特に限定されないが、 例えば、アルコール類、芳香族炭化水素類、エーテル 類、ケトン類、エステル類などを挙げることができる。 これらの有機溶剤のうち、アルコール類の具体例として は、メタノール、エタノール、nープロピルアルコー ル、i ープロピルアルコール、n ーブチルアルコール、 secーブチルアルコール、tーブチルアルコール、n -ヘキシルアルコール、n-オクチルアルコール、エチ レングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレン グリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、 エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジ エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレング リコールモノメチルエーテル、プロピレンモノメチルエ ーテルアセテート、ジアセトンアルコールなどを挙げる ことができる。

【0052】また、芳香族炭化水素類の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを、エーテル類の具体例としては、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどを、ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを、エステル類の具体例としては、酢酸エチル、酢酸プロピレンなどを

挙げることができる。これらの有機溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0053】以上、本発明のコーティング組成物は、挽水性および挽油性による防汚性機能を有し、防汚性に優れた建材を提供することが可能であるが、基材との長期密着性を付与し、紫外線の遮蔽などの機能を付与する目的で、基材の表面に下塗りを施すことが好ましい。下塗り層を形成するための下塗り用組成物としては、上記組成物(i) または組成物(ii) を好ましいものとして挙げることができ、中でも組成物(ii) が特に好ましく用いられる。

【0054】以下、下塗り用の組成物(i)、組成物(ii)について、説明する。

組成物(i)

下塗り用の組成物(i)は、上記のように、上記(a)成分と、通常、有機溶剤とを含有する。

【0055】組成物(i)は、上記オルガノシラン(1)に、適量の水を添加することにより、オルガノシラン(1)を加水分解・縮合させることが好ましい。なお、上述したように、(a)成分として、オルガノシラン(1)の加水分解物および/または縮合物を使用することもできる。

【0056】組成物(ii)

下塗り用の組成物 (ii) は、上記のように、上記 (a) 成分および (b')シリル基含有重合体を含有する。【0057】 (b')シリル基含有重合体: (b')成分は、上述したように、フッ素原子を含有せず、特定シリル基を、好ましくは重合体分子鎖の末端および/または側鎖に有する重合体である。組成物 (ii) において、(b')成分は、塗膜を硬化させる際に、そのシリル基中の加水分解性基および/または水酸基が上記 (a)成分と共縮合することにより、優れた塗膜性能をもたらす成分である。(b')成分におけるケイ素原子の含有量は、(b')成分に対して、通常、0.001~20重量%、好ましくは0.01~15重量%である。好ましい特定シリル基は、上記一般式 (4)で表される基であった。

る。
【0058】(b')シリル基含有重合体は、上記(b)シリル基含有フッ素系重合体の製造において、(b-1)単量体および(b-2)単量体を用いずに、(b-4)単量体として上述した単量体のうちフッ素を含有しない単量体を少なくとも1種用いる以外は、上記(b)成分の製造方法と同様にして得られる。
【0059】また。(b') 成分の他の例としては、特

【0059】また、(b')成分の他の例としては、特定シリル基含有エポキシ樹脂、特定シリル基含有ボリエステル樹脂などを挙げることができる。上記特定シリル基含有エポキシ樹脂は、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、脂肪族ポリグリシジルエステルなどのエポキ

シ樹脂中のエポキシ基に、特定シリル基を有するアミノ シラン類、ビニルシラン類、カルボキシシラン類、、グ リシジルシラン類などを反応させることにより製造する ことができる。また、上記特定シリル基含有ポリエステ ル樹脂は、例えば、ポリエステル樹脂中に含有されるカ ルボキシル基や水酸基に、特定シリル基を有するアミノ シラン類、カルボキシシラン類、グリシジルシラン類な どを反応させることにより製造することができる。

【0060】(b')成分のMwは、好ましくは2,0 00~100,000、さらに好ましくは4,000~ 50,000である。組成物(ii)における(b')成 分の使用量は、(a)成分中の(R¹)。SiO (4-n)/2 で表される構造単位100重量部に対して、通 常、2~900重量部、好ましくは、10~800重量 部、さらに好ましくは、20~700重量部である。こ の場合、(b')成分の使用量が2重量部未満では、得 られる塗膜が耐アルカリ性に劣るものとなる場合があ り、一方、900重量部を超えると、塗膜の長期耐候性 が低下する傾向がある。

【0061】本発明において、(b')成分は、単独で または上記のようにして得られた2種以上を混合して使 用することができる。組成物(ii)においては、上記 (b')成分を、水および/または有機溶媒の存在下で (a) 成分と共縮合させることが好ましい。なお、組成 物(ii)において、(a)成分の種類・量は、本発明の コーティング組成物と同様であるので、省略する。

【0062】本発明のコーティング組成物や、必要に応 じて用いられる下塗り用である組成物(i)~(ii)に は、それぞれ、さらに、下記の(c)~(e)成分を配 合することができる。以下、これらの成分について、説 明する。

【0063】<u>(c)成分;(c)成分は</u>、(a)成分、 (b)成分、(b')成分などの加水分解・縮合反応を 促進する触媒である。(c)成分を使用することによ り、得られる塗膜の硬化速度を高めるとともに、使用さ れるオルガノシラン成分の重縮合反応により生成される ポリシロキサン樹脂の分子量が大きくなり、強度、長期 耐久性などに優れた塗膜を得ることができ、かつ塗膜の 厚膜化や塗装作業も容易となる。

【0064】このような(c)成分としては、酸性化合 $M (OR⁸)_{p} (R⁹ COCHCOR¹⁰)_{q} \cdot \cdot \cdot (5)$

〔式中、Mはジルコニウム、チタンまたはアルミニウム を示し、R® およびR®は、同一または異なって、エチ ル基、nープロピル基、iープロピル基、nーブチル 基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル 基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基な どの炭素数1~6の1価の炭化水素基を示し、R10は、 R8 およびR9 と同様の炭素数1~6の1価の炭化水素 基のほか、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ 基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブト

物、アルカリ性化合物、金属塩、アミン化合物、有機金 属化合物および/またはその部分加水分解物(以下、有 機金属化合物および/またはその部分加水分解物をまと めて「有機金属化合物等」ともいう)が好ましい。上記 酸性化合物としては、例えば、酢酸、塩酸、硫酸、リン 酸、アルキルチタン酸、p-トルエンスルホン酸、フタ ル酸などを挙げることができ、好ましくは、酢酸であ る。また、上記アルカリ性化合物としては、例えば、水 酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどを挙げることがで き、好ましくは、水酸化ナトリウムである。また、上記 金属塩としては、例えば、ナフテン酸、オクチル酸、亜 硝酸、亜硫酸、アルミン酸、炭酸などのアルカリ金属塩 などを挙げることができる。

【0065】また、上記アミン化合物としては、例え ば、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエ チレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエ チレンペンタミン、ピペリジン、ピペラジン、mーフェ ニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、エタノール アミン、トリエチルアミン、3-アミノプロピル・トリ メトキシシラン、3-アミノプロピル・トリエトキシシ ラン、3~(2-アミノエチル)-アミノプロピル・ト リメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)-アミノ プロピル・トリエトキシシラン、3-(2-アミノエチ ル) -アミノプロピル・メチル・ジメトキシシラン、3 ーアニリノプロピル・トリメトキシシランや、アルキル アミン塩類、四級アンモニウム塩類のほか、エポキシ樹 脂の硬化剤として用いられる各種変性アミンなどを挙げ ることができ、好ましくは、3-アミノプロピル・トリ メトキシシラン、3-アミノプロピル・トリエトキシシ ラン、3-(2-アミノエチル)-アミノプロピル・ト リエトキシシランである。

【0066】また、上記有機金属化合物等としては、例 えば、下記一般式(5)で表される化合物(以下「有機 金属化合物(5)」ともいう)、同一のスズ原子に結合 した炭素数1~10のアルキル基を1~2個有する4価 スズの有機金属化合物(以下「有機スズ化合物」ともい う)、あるいは、これらの化合物の部分加水分解物など を挙げることができる。

[0067]

キシ基、セーブトキシ基、ラウリルオキシ基、ステアリ ルオキシ基などの炭素数1~16のアルコキシル基を示 し、pおよびqは $0\sim4$ の整数で、(p+q)=(Mo原子価)である。〕

【0068】有機金属化合物(5)の具体例としては、 (イ) テトラーローブトキシジルコニウム、トリーロー ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジー n-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコ ニウム、n-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテー ト)ジルコニウム、テトラキス(n-プロピルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウムなどの有機ジルコニウム化合物:

【0069】(ロ)テトラーiープロポキシチタニウム、ジーiープロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタニウム、ジーiープロポキシ・ビス(アセチルアセテート)チタニウム、ジーiープロポキシ・ビス(アセチルアセトン)チタニウムなどの有機チタン化合物:

(ハ) トリーiープロポキシアルミニウム、ジーiープロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、ジーiープロポキシ・アセチルアセトナートアルミニウム、iープロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、iープロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム、モノアセチルアセトナート・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、モノアセチルアセトナート・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウムなどの有機アルミニウム化合物:

などを挙げることができる。

【0070】これらの有機金属化合物(5)およびその 部分加水分解物のうち、トリーnーブトキシ・エチルア セトアセテートジルコニウム、ジーiープロポキシ・ビ ス (アセチルアセトナート) チタニウム、ジー i ープロ ポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウム、あるいは、 これらの化合物の部分加水分解物が好ましい。 【0071】また、有機スズ化合物の具体例としては、 $(C_4 H_9)_2 Sn (OCOC_{11}H_{23})_2$ (C $_4$ H_9 $)_2$ Sn (OCOCH=CHCOOCH $_3$ $)_2$. $(C_4 H_9)_2 Sn (OCOCH=CHCOOC$ $_{4}$ H_{9} $)_{2}$ $(C_{8}$ $H_{17})_{2}$ Sn (OCOC $_{8}$ $H_{17})_{2}$, $(C_{8}$ $H_{17})_{2}$ Sn (OCOC $_{11}H_{23})_{2}$ (C₈ $H_{17})_{2}$ Sn (OCOCH=CHC $OOCH_3$)₂, $(C_8H_{17})_2Sn$ (OCOCH=C $HCOOC_4 H_9$)₂ ($C_8 H_{17}$)₂ Sn (OCOC $H=CHCOOC_8 H_{17})_2$ (C₈ $H_{17})_2$ Sn (O $COCH = CHCOOC_{16}H_{33})_2$, $(C_8 H_{17})_2$ S n (OCOCH=CHCOOC₁₇H₃₅)₂ (C $_{8}$ $H_{17})_{2}$ Sn (OCOCH=CHCOOC $_{18}H_{37})_{2}$ (C₈ $H_{17})_{2}$ Sn (OCOCH=CHC

 $OOC_{20}H_{41})_2$. [0072]

(C4 H9) snococh,

 $(C_4 H_9)$ Sn $(OCOC_{11}H_{23})_3$ 、 $(C_4 H_9)$ Sn $(OCONa)_3$ などのカルボン酸型有機スズ化合物:

[0073] $(C_4 H_9)_2 Sn (SCH_2 COOC_8 H_{17})_2$, $(C_4 H_9)_2 Sn (SCH_2 CH_2 COOC_8 H_{17})_2$, $(C_8 H_{17})_2 Sn (SCH_2 CH_2 COOC_8 H_{17})_2$, $(C_8 H_{17})_2 Sn (SCH_2 CH_2 COOC_8 H_{17})_2$, $(C_8 H_{17})_2 Sn (SCH_2 COOC_{12}H_{25})_2$, $(C_8 H_{17})_2 Sn (SCH_2 CH_2 COOC_{12}H_{25})_2$, $(C_8 H_{17})_2 Sn (SCH_2 CH_2 COOC_{12}H_{25})_2$, $(C_4 H_9) Sn (SCOCH=CHCOOC_8 H_{17})_3$, $(C_8 H_{17}) Sn (SCOCH=CHCOOC_8 H_{17})_3$,

[0074]

(C₄ H₉)₂ Sn (SCH₂ COOC₆ H₁₇) などのメルカプチド型有機スズ化合物; 【0075】(C₄ H₉)₂ Sn=S、(C₈ H₁₇)₂ Sn=S、

$$(C_4 H_9)$$
, $Sn=S$
 S
 $(C_4 H_9)$, $Sn=S$

などのスルフィド型有機スズ化合物;

[0076] (C₄ H₉) $SnCl_3$ (C₄ H₉)₂ $SnCl_2$ (C₈ H₁₇)₂ $SnCl_2$.

 $(C_4 H_9)$, Sn-C1

などのクロライド型有機スズ化合物;(C_4 H_9) $_2$ S n O、(C_8 H_{17}) $_2$ S n O などの有機スズオキサイド や、これらの有機スズオキサイドとエチルシリケート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フタル酸ジオクチルなどのエステル化合物との反応生成物;などを挙げることができる。

【0077】(c)成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、また亜鉛化合物やその他の反応遅延剤と混合して使用することもできる。

【0078】(c)成分は、組成物を調製する際に配合してもよく、また、塗膜を形成する段階で組成物に配合

してもよく、さらには、組成物の調製と塗膜の形成との両方の段階で配合してもよい。(c)成分の使用量は、有機金属化合物等以外の場合、上記(a)成分中の(R 1) $_{\rm n}$ S $_{\rm i}$ O $_{\rm i}$ で表される構造単位 $_{\rm i}$ O $_{\rm i}$ の $_{\rm i}$ を $_{\rm i}$ で表される構造単位 $_{\rm i}$ O $_{\rm i}$ の $_{\rm i}$ の $_{\rm i}$ で表される構造単位 $_{\rm i}$ の $_{\rm$

 $R^9 COCH_2 COR^{10} \cdot \cdot \cdot (6)$

[式中、 R^9 および R^{10} は、有機金属化合物(5)における上記各一般式のそれぞれ R^9 および R^{10} と同義である〕で表されるB – ジケトン類およびB – ケトエステル類、カルボン酸化合物、ジヒドロキシ化合物、アミン化合物、およびオキシアルデヒド化合物からなる群から選択される少なくとも1種である。このような(d)成分は、特に、上記(c)成分として有機金属化合物等を使用する場合に併用することが好ましい。

【0080】(d)成分は、組成物の安定性向上剤として作用するものである。すなわち、(d)成分が上記有機金属化合物等の金属原子に配位して、該有機金属化合物等による上記(a)成分と(b)成分や(b')成分との共縮合反応を促進する作用を適度にコントロールすることにより、得られる組成物の保存安定性をさらに向上させる作用をなすものと推定される。

【0081】(d)成分の具体例としては、アセチルア セトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト 酢酸-n-プロピル、アセト酢酸-i-プロピル、アセ ト酢酸-n-ブチル、アセト酢酸-sec-ブチル、ア セト酢酸-t-ブチル、ヘキサン-2,4-ジオン、ヘ プタン-2,4-ジオン、ヘプタン-3,5-ジオン、 オクタン-2,4-ジオン、ノナン-2,4-ジオン、 5-メチルヘキサン-2, 4-ジオン、マロン酸、シュ ウ酸、フタル酸、グリコール酸、サリチル酸、アミノ酢 酸、イミノ酢酸、エチレンジアミン四酢酸、グリコー ル、カテコール、エチレンジアミン、2,2-ビピリジ ン、1,10-フェナントロリン、ジエチレントリアミ ン、2-エタノールアミン、ジメチルグリオキシム、ジ チゾン、メチオニン、サリチルアルデヒドなどを挙げる ことができる。これらのうち、アセチルアセトン、アセ ト酢酸エチルが好ましい。(d)成分は、単独でまたは 2種以上を混合して使用することができる。

【0082】(d)成分の使用量は、上記有機金属化合物等における有機金属化合物1モルに対して、通常、2

モル以上、好ましくは3~20モルである。この場合、(e)成分の使用量が2モル未満では、得られる組成物の保存安定性の向上効果が不充分となる傾向がある。【0083】(e)成分:(e)成分は、無機化合物の粉体および/またはゾルもしくはコロイドからなり、塗膜の所望の特性に応じて配合される。

【0084】(e)成分をなす化合物の具体例として は、SiO2、Al2 O3、AlGaAs、Al (O H) $_3$, Sb $_2$ O $_5$, Si $_3$ N $_4$, SnO $_2$, Sn-I $n_2 O_3$, $I n_2 O_3$, $Sb-I n_2 O_3$, I n P, InSb, InAs, InGaAlP, MgF, Ce F_3 , CeO_2 , $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, BeO_3 SiC, AlN, Fe, Fe₂ O₃, Co, Co-Fe Ox CrO2 Fe4 N BaTiO3 BaO-A I_2 O_3 -SiO₂ 、Baフェライト、SmCO₅ 、Y CO_5 , $CeCO_6$, $PrCO_5$, Sm_2 , CO_{17} , Nd $_2$ Fe $_{14}$ B, ZrO $_2$, Al $_4$ O $_3$, AlN, SiC, α -Si, SiN₄, CoO, Sb-SnO₂, MnO $_2$ 、 M n B、 C \circ_3 O $_4$ 、 C \circ_3 B、 L i T a O $_3$ 、 M gO、MgAl₂O₄、BeAl₂O₄、ZrSi O4 、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnSb、ZnT e, PbTe, PbS, PbSe, GeSi, FeSi 2 CrSi2 CoSi2 MnSi1.73 Mg2 S $i, \beta-B, BaC, BP, TiB_2, ZrB_2, Hf$ B_2 , Ru_2 Si_3 , RuO_2 , TiO_2 , TiO_3 , SrTiO₃ 、FeTiO₃ 、PbTiO₃ 、Al₂ T iO_5 , Zn_2 SiO₄ , Zr_2 SiO₄ , $2MgO_2$ $-Al_2O_3-5SiO_2$, WO_3 , Bi_2O_3 , CdO, CdS, CdSe, GaP, GaAs, CdFeO 3 MoS2 LaRhO3 GaN CdP Nb2 O₅ 、GaAsP、Li₂ O-Al₂ O₃ -4Si O2、Mgフェライト、Niフェライト、Ni-Znフ ェライト、Liフェライト、Srフェライトなどを挙げ ることができる。これら(e)成分は、単独でまたは2 種以上を混合して使用することができ、好ましくはコロ イド状シリカおよびコロイド状アルミナが挙げられる。 【0085】上記コロイド状シリカは、スノーテック ス、イソプロパノールシリカゾル、メタノールシリカゾ ル〔以上、日産化学工業(株)製〕;カタロイド、オス カル〔以上、触媒化成工業(株)製〕; Ludex(米 国デユポン社製);Syton(米国モンサント社 製); Nalcoag (米国ナルコケミカル社製) の商 品名で市販されている。また、上記コロイド状アルミナ は、例えば、合成アルミナ、ベーマイト、擬ベーマイト 等を使用することができる。このようなコロイド状アル ミナは、例えば、アルミナゾル100、アルミナゾル5 20 〔以上、日産化学工業(株)製〕などの名称で市販 されている。さらに、(e)成分としては、光触媒能を 付与するためにはTiO2(アナターゼ型を含むことが 好ましい)、紫外線吸収能を付与するためにはCe

O2、ZnOなどを用いることが好ましい。

【0086】(e)成分の平均粒径は、好ましくは30 μ m以下、より好ましくは0.005~20 μ m、さらに好ましくは0.005~10 μ mである。平均粒径が30 μ mを超えると、得られるコーティングフィルムの表面が平滑にならない場合がある。

【0087】(e)成分の存在形態には、粉体、水に分散した水系のゾルもしくはコロイド、イソプロピルアルコールなどの極性溶媒や、トルエンなどの非極性溶媒中に分散した溶媒系のゾルもしくはコロイドがある。溶媒系のゾルもしくはコロイドの場合、半導体の分散性によってはさらに水や溶媒にて希釈して用いてもよく、また分散性を向上させるために表面処理して用いてもよい。(e)成分が水系のゾルもしくはコロイド、あるいは溶媒系のゾルもしくはコロイドである場合、固形分濃度は40重量%以下が好ましい。

【0088】(e)成分を組成物中に配合する方法としては、組成物の調製後に添加してもよく、あるいは、組成物の調製時に添加して、(e)成分を、上記(a)成分、(b)成分もしくは(b')成分などと共加水分解・縮合させてもよい。

【0089】(e)成分の使用量は、上記(a)成分中の(R^1)_n $SiO_{(4-n)/2}$ で表される構造単位100 重量部に対して、固形分で、通常、 $0\sim500$ 重量部、好ましくは、 $0.1\sim400$ 重量部である。

【0090】他の添加剤;また、本発明のコーティング 組成物および下塗り用の組成物には、得られる塗膜の着 色、厚膜化、塗装性向上などのため、あるいは紫外線吸 収性、熱線遮蔽などの機能付与のために、別途充填材を 添加・分散させることもできる。このような充填材とし ては、例えば、非水溶性の有機顔料や無機顔料、顔料以 外の、粒子状、繊維状もしくは鱗片状のセラミックス、 金属あるいは合金、ならびにこれらの金属の酸化物、水 酸化物、炭化物、窒化物、硫化物などを挙げることがで きる。ただし、この他の添加剤としては、上記の(e) 成分を除く。

【0091】上記充填材の具体例としては、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、銀、亜鉛、フェライト、カーボンブラック、ステンレス鋼、二酸化ケイ素、顔料用酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化コバルト、合成ムライト、水酸化アルミニウム、水酸化鉄、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、クレー、ケイソウ土、消石灰、石膏、タルク、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、雲母、野公神、クロム緑、コバルト緑、ビリジアン、ギネー緑、コバルトクロム緑、シェーレ緑、緑土、マンガン緑、ピグメントグリーン、群青、出青、ピグメントグリーン、岩群青、コバルト青、セルリアンブルー、ホウ酸銅、モリブデン青、硫化銅、コバルト紫、マルス紫、マ

ンガン紫、ピグメントバイオレット、亜酸化鉛、鉛酸カルシウム、ジンクエロー、硫化鉛、クロム黄、黄土、カドミウム黄、ストロンチウム黄、チタン黄、リサージ、ピグメントエロー、亜酸化銅、カドミウム赤、セレン赤、クロムバーミリオン、ベンガラ、亜鉛白、アンチモン白、塩基性硫酸鉛、チタン白、リトポン、ケイ酸鉛、酸化ジルコン、タングステン白、鉛、亜鉛華、バンチソン白、フタル酸鉛、マンガン白、硫酸鉛、黒鉛、ボーン黒、ダイヤモンドブラック、サーマトミック黒、植物性黒、チタン酸カリウムウィスカー、二硫化モリブデンなどを挙げることができる。これらの充填材は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。充填材の使用量は、組成物の全固形分100重量部に対して、通常、300重量部以下である。

【0092】さらに、本発明のコーティング組成物およ び下塗り用の組成物には、所望により、オルトギ酸メチ ル、オルト酢酸メチル、テトラエトキシシランなどの公 知の脱水剤;ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポ リオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキ シエチレン脂肪酸エステル、ポリカルボン酸型高分子界 面活性剤、ポリカルボン酸塩、ポリリン酸塩、ポリアク リル酸塩、ポリアミドエステル塩、ポリエチレングリコ ールなどの分散剤;メチルセルロース、エチルセルロー ス、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピル セルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなど のセルロース類や、ひまし油誘導体、フェロけい酸塩な どの増粘剤;炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウ ム、亜硝酸アンモニウム、水素化ホウ素ナトリウム、カ ルシウムアジドなどの無機発泡剤や、アゾビスイソブチ ロニトリルなどのアゾ化合物、ジフェニルスルホンー 3,3'-ジスルホヒドラジンなどのヒドラジン化合 物、セミカルバジド化合物、トリアゾール化合物、N-ニトロソ化合物などの有機発泡剤のほか、界面活性剤、 シランカップリング剤、チタンカップリング剤、染料な どの他の添加剤を配合することもできる。

【0093】また、組成物のコーティング性をより向上させるためにレベリング剤を配合することができる。このようなレベリング剤のうち、フッ素系のレベリング剤のうち、フッ素系のレベリング剤のうち、フッ素系のレベリング剤のうち、フッ素系のレベリング剤のうち、例えば、ビーエムケミー(BM-CHEMIE)社のBM1000、BM1100;エフカケミカルズ社のエフカ772、エフカ77;共栄社化学(株)製のフローレンシリーズ;住友フリーエム(株)のFCシリーズ;東邦化学(株)のリーズはどを挙げることができ、シリーン系のレベリング剤としては、例えば、ビックケミー社のBYKシリーズ;シュメグマン(Sshmegmann)社のSshmegoシリーズ;エフカケミカルズ社のエフカ30、エフカ31、エフカ34、エフカ35、エフカ36、エフカ39、エフカ36、エフカ38

たはエステル系のレベリング剤としては、例えば、日信 化学工業(株)のカーフィノール;花王(株)のエマル ゲン、ホモゲノールなどを挙げることができる。

【0094】このようなレベリング剤を配合することにより、塗膜の仕上がり外観が改善され、薄膜としても均一に塗布することができる。レベリング剤の使用量は、全組成物に対して、好ましくは、0.01~5重量%、さらに好ましくは0.02~3重量%である。

【0095】さらに、本発明の組成物には、抗菌剤・抗カビ剤を配合してもよい。抗菌剤・抗カビ剤としては、銀、銅、亜鉛などの金属に、合成ゼオライト、リン酸カルシウム、リン酸ジルコニウム、リン酸バナジウム、ケイ酸カルシウム、シリカゲル、アミノ酸、金属石鹸、セラミックス、アパタイト、活性炭、モンモリナイト、低分子ガラスなどの担体を担持させた、金属イオン担持無機系抗菌剤;フェノールエーテル誘導体、スルホン誘導体、イミダゾール誘導体、オキシビスフェノキシアルシン、有機窒素硫黄系化合物、ニトリル誘導体、チアジアル・誘導体、イソチアゾール誘導体、チアジアル・誘導体、トリアジン誘導体、ピロール誘導体、脂肪族イミド誘導体などの有機系抗菌剤があげられる。抗菌剤の使用量は、全組成物に対して、好ましくは5重量%未満である。

【0096】なお、本発明に用いられる組成物、好ましくは、下塗り用の組成物(i)~(ii)には、他の樹脂をブレンドしてもよい。他の樹脂としては、アクリルーウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、アクリル樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂エマルジョン、エポキシ樹脂エマルジョン、ボリウレタンエマルジョン、ポリエステルエマルジョンなどが挙げられる。

【0097】本発明のコーティング組成物および下塗り用の組成物を調製するに際しては、(c)成分と(d)成分とを使用しない場合は、各成分の混合方法は特に限定されないが、(c)成分と(d)成分とを使用する場合は、好ましくは、(a)~(e)成分のうち(d)成分を除いた混合物を得たのち、これに(d)成分を添加する方法が採用される。

【0098】本発明のコーティング組成物の調製法の具体例としては、下記**①~②**の方法などを挙げることができる。

①(a)成分を構成するオルガノシラン(1)、(b)成分、(c)成分および必要量の有機溶剤からなる混合物に、所定量の水を加えて加水分解・縮合反応を行ったのち、(d)成分を添加する方法。

②(a)成分を構成するオルガノシラン(1)、および 必要量の有機溶剤からなる混合物に、所定量の水を加え て加水分解・縮合反応を行い、次いで(b)成分および (c)成分を加えて混合して、さらに縮合反応を行った のち、(d)成分を添加する方法。

【0099】3(a)成分を構成するオルガノシラン

(1)、(c)成分および必要量の有機溶剤からなる混合物に、所定量の水を加えて加水分解・縮合反応を行い、次いで(b)成分を加えて混合して、さらに部分縮合反応を行ったのち、(d)成分を添加する方法。

②(a)成分を構成するオルガノシラン(1)の一部、(b)成分、(c)成分および必要量の有機溶剤からなる混合物に、所定量の水を加えて加水分解・縮合反応を行い、次いでオルガノシラン(1)の残部を添加して、さらに加水分解・部分縮合反応を行なったのち、(d)成分を添加する方法。

【0100】なお、本発明においては、 $(a) \sim (b)$ 成分、および $(c) \sim (d)$ 成分以外の成分は、組成物を調製する適宜の段階で添加することができる。

【0101】本発明のコーティング組成物は、保存安定性に優れ、かつ密着性、耐アルカリ性、耐有機薬品性、耐候性、耐湿性、耐(温)水性などを低下させずに、税水性および撓油性に優れた防汚性機能を有する塗膜を形成することができる。

【0102】本発明のコーティング組成物の全固形分濃度は、通常、50重量%以下、好ましくは、2~40重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が50重量%を超えると、保存安定性が低下する傾向がある。

【0103】また、本発明に用いられることのある下塗り用の組成物(i)~(ii)の全固形分濃度は、通常、50重量%以下、好ましくは、40重量%以下であり、基材の種類、塗装方法、塗装膜厚なに応じて適宜調整される

【0104】建材

本発明の建材の構成としては、例えば、基材/本発明のコーティング組成物、基材/上記下塗り用の組成物(i)~(ii)のいずれか/本発明のコーティング組成物、あるいは、基材/プライマー/上記下塗り用の組成物(i)~(ii)のいずれか/本発明のコーティング組

初(1)~(11)のいすれか/本発明のコーティンク組成物などが挙げられる。本発明のコーティング組成物および上記下塗り用の組成物(i)~(ii)を基材に塗布する際には、いずれの組成物の場合も、刷毛、ロールコーター、フローコーター、グラビアコーター、遠心コーター、超音波コーターなどを用いたり、ディップコート、流し塗り、スプレー、スクリーンプロセス、電着、蒸着などが挙げられる。

【0105】本発明のコーティング組成物の場合、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05~30μm程度、2回塗りでは厚さ0.1~60μm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは、30~200℃程度の温度で、通常、1~60分程度加熱して乾燥することにより、塗膜を形成することができる。

【0106】なお、あらかじめ下塗りを施す場合には、 上記組成物(i) \sim (ii)を用い、乾燥膜厚として、1 回塗りで厚さ0.05~30μm程度、2回塗りでは厚さ0.1~60μm程度の塗膜を形成させることができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは、30~200℃程度の温度で、通常、1~60分程度加熱して乾燥することにより、各種の壁紙基材に塗膜を形成することができる。なお、下塗りと上塗りの総計膜厚は、乾燥膜厚で、通常、0.1~80μm、好ましくは、0.2~60μm程度である。

【 0 1 0 7 】さらに、用途に応じてプライマーを用いる場合には、プライマーの種類は特に限定されず、基材と組成物との密着性を向上させる作用を有するものであればよく、基材の種類、使用目的に応じて選択する。プライマーは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、また、顔料、染料などの着色成分を含んでいても良い。

【0108】プライマーの種類としては、例えば、アルキド樹脂、アミノアルキド樹脂、エボキシ樹脂、ポリエステル、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂、アクリルシリコン樹脂、アクリルメラミン樹脂、アクリルシリコン樹脂、アクリルメラミン樹脂、アクリルション、ボリエステルエマルジョン、ボリウレタンエマルジョン、ポリエステルエマルジョンなどを挙げることができる。また、これらのプライマーには、厳しい条件での基材と塗膜との密着性が必要な場合、各種の官能基を付与することもできる。このような官能基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、アミド基、アミン基、グリシジル基、アルコキシシリル基、エーテル結合、エステル結合などを挙げることができる。さらに、プライマーには、紫外線吸収剤、紫外線安定剤などが配合されていてもよい。

【0109】また、本発明のコーティング組成物から形成した塗膜の表面には、塗膜の耐摩耗性や光沢をさらに高めることを目的として、例えば、米国特許第3,986,997号明細書、米国特許第4,027,073号明細書などに記載されたコロイダルシリカとシロキサン樹脂との安定な分散液のようなシロキサン樹脂系塗料などからなるクリア層を形成することもできる。

【0110】本発明の組成物を適用しうる建材としては、例えば、天井、内壁、扉、建具、柱、床などの内装材;屋根材、屋根瓦、庇、外壁、門扉、窓枠、コーキング部、バルコニー部材などの外装材が挙げられる。なお、本発明の建材の材質としては、例えば、鉄、アルミニウム、ステンレスなどの金属;セメント、コンクリート、ALC、フレキシブルボード、モルタル、スレート、ほうろう、大理石、陶器質タイル、磁器質タイル、石膏、珪酸カルシウム、セラミックス、レンガ、木片セメント板などの無機窯業系材料;フェノール樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ABS樹脂(アクリロニトリルーブタジエンースチレン樹脂)、フッ素樹脂(PTFE、ETFE、FEP、PFAなど)などのプラスチッ

ク成型品;ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリウレタン、ポリイミド、フッ素樹脂(PTFE、ETFE、FEP、PFAなど)などのプラスチックフィルムや、木材、紙、ガラスなどを挙げることができる。また、本発明の組成物は、劣化塗膜の再塗装にも有用である。なお、外壁・内壁のパネル間や窓枠などの接着および目止めのためについているシリコンコーキング材にも、本発明の組成物を適応することが可能である。

【0111】これらの建材には、下地調整、密着性向 上、多孔質基材の目止め、平滑化、模様付けなどを目的 として、予め表面処理を施すこともできる。金属系基材 に対する表面処理としては、例えば、研磨、脱脂、メッ キ処理、クロメート処理、火炎処理、カップリング処理 などを挙げることができ、プラスチック系基材に対する 表面処理としては、例えば、ブラスト処理、薬品処理、 脱脂、火炎処理、酸化処理、蒸気処理、コロナ放電処 理、紫外線照射処理、プラズマ処理、イオン処理などを 挙げることができ、無機窯業系基材に対する表面処理と しては、例えば、研磨、目止め、模様付けなどを挙げる ことができ、木質基材に対する表面処理としては、例え ば、研磨、目止め、防虫処理などを挙げることができ、 紙質基材に対する表面処理としては、例えば、目止め、 防虫処理などを挙げることができ、さらに劣化塗膜に対 する表面処理としては、例えば、ケレンなどを挙げるこ とができる。

【0112】本発明の組成物による塗布操作は、基材の種類や状態、塗布方法によって異なる。例えば、金属系基材の場合、防錆の必要があれば、下塗り用コーティング組成物以外に、プライマーを用い、無機窯業系基材の場合、基材の特性(表面荒さ、含浸性、アルカリ性など)により塗膜の隠ぺい性が異なるため、プライマーを用いる場合がある。また、劣化塗膜の再塗装の場合、旧塗膜の劣化が著しいときはプライマーを用いる。それ以外の基材、例えば、プラスチック、木材、紙、ガラスなどの場合は、用途に応じてプライマーを用いても用いなくてもよい。

[0113]

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。ただし、本発明は、これらの実施例になんら制約されるものでない。なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り重量基準である。また、実施例および比較例における各種の測定・評価は、下記の方法により行った。

[0114] (1) Mw

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により測定した。試料:テトラヒドロフランを溶媒として使用し、オルガノシランの縮合物1gまたはシリル基含有ビニル系樹脂0.1gを、それぞれ

100ccのテトラヒドロフランに溶解して調製した。 標準ポリスチレン:米国プレッシャーケミカル社製の標 準ポリスチレンを使用した。

装置:米国ウオーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム(モデル150-C ALC/GPC)

カラム:昭和電工(株)製のSHODEX A-80M (長さ50cm)

測定温度:40℃

流速:1cc/分

【0115】(2)保存安定性

硬化促進剤を添加しない組成物を、ポリエチレン製ビン内に、常温で3ヶ月密栓保存して、ゲル化の有無を目視により判定した。ゲル化を生じていないものについては、東京計器(株)製のBM型粘度計による粘度測定を行い、変化率が20%以内のものを、"良好"とした。(3)密着性

JIS K5400による碁盤目テスト(ます目100個)により、テープ剥離試験を3回実施し、その平均に拠った。

(4)硬度

JIS K5400による鉛筆硬度に拠った。

【0116】(5)耐アルカリ性

試験片を、飽和水酸化カルシウム水溶液中に60日間浸 潰した後、塗膜の状態を目視により観察した。変化のないものを"良好"とした。

(6)耐有機薬品性

塗膜上にイソプロビルアルコールを2cc滴下し、5分後に布で拭き取ったのち、塗膜の状態を目視により観察した。変化のないものを"良好"とした。

(7)耐湿性

試験片を、温度50℃、湿度95%の環境下に、連続 1,000時間保持したのち、取り出して塗膜の状態を 目視により観察した。変化のないものを"良好"とし た。

(8)耐候性

JIS K5400により、サンシャインウエザーメーターで3,000時間照射試験を実施して、塗膜の外観(割れ、剥がれなど)を目視により観察した。変化のないものを"良好"とした。

【0117】(9)耐水性

試験片を、水道水中に常温で60日間浸漬したのち、塗膜の状態を目視により観察した。変化のないものを"良好"とした。

(10)耐温水性

試験片を、60℃の温水中に14日間浸漬したのち、塗膜の状態を目視により観察した。変化のないものを"良好"とした。

(11)耐汚染性

塗膜上に、カーボンブラック/灯油=1/2(重量比) の混合物からなるペーストを塗り付け、室温で24時間 放置したのち、スポンジを用いて水洗して、塗膜の汚染 状態を観察し、下記基準で評価した。

○: 汚染なし

△;少し汚染されている。

×:汚染が著しい。

【0118】(12)透明性

各組成物を、石英ガラス上に、乾燥膜厚10μmとなるように塗布したのち、可視光の透過率を測定して、下記 基準で評価した。

◎ ; 透過率が80%を超える

○:透過率が60~80%

△;透過率が60%未満

塗膜に超純水を1滴乗せ、塗膜を傾けて転落する角度 (転落角)を測定した。

◎; 転落角が50度未満

○; 転落角が50~70度

△; 転落角が70度を越える

(14)接触角

塗膜に、水として超純水または油としてコールタール (JIS K2439規定工業用コールタール)を3μ1乗せたときの接触角を、協和界面化学(株)製、自動接触角計により測定した。

【0119】参考例1 < (b) 成分の重合>

電磁攪拌機を備えたステンレス製のオートクレーブを窒 素ガスで十分置換した後、当該オートクレーブ内にメチ ルイソブチルケトンを150部とエチルビニルエーテル 30部と過酸化ラウロイル(ラジカル重合開始剤)2部 とを仕込み、オートクレーブ内の溶液をドライアイスー メタノールにより−50℃まで冷却した後、窒素ガスに よって系内の酸素を再度除去した。次いでヘキサフルオ ロプロピレン20部、パーフルオロ (メチルビニルエー テル) 45部、ビニルトリメトキシシラン5部を添加 し、昇温を開始した。オートクレーブ内の温度が60℃ に達した時点におけるオートクレーブ内の圧力は5 kg f/cm²であった。反応系の温度を60℃に保持しな がら撹拌することにより、20時間重合反応を継続さ せ、オートクレーブ内の圧力が1.5kgf・cm² に 低下した時点で水冷して反応を停止させ、固形分濃度4 0%の(b)成分(以下、「(B-1)」ともいう)を 得た。

【0120】参考例2~5 < (b)成分の重合> 表1に示す単量体成分を用いた以外は、参考例1と同様にして、(B-2)~(B-5)の(b)成分を得た。 【0121】

【表1】

参考例	1	2	1 3	4	5
(b) 成分名称	(B-1)	(B-2)	(B-3)	(B-4)	(B-5)
(b-1) 単量体	, ——— I	1	·		1
ヘキサフルオロプロピレン	20	1 -	65	10	20
(b-2) 単量体	l	1	1	1	i
パーフルオロ(メチルビニ	45	65	I -	10	1
ルエーテル	i	1	1	1	1
パーフルオロ(エチルビニ	İ	1	1	1	45
ルエーテル	t	1	1	1	1
(b-3) 単量体	l	1	1	1	1
ピニルトリメトキシシラン	5	1 5	 5	50	5
(b-4) 単量体	ł	1	1	1	1
エチルピニルエーテル	30	1 30	30	30	30
メチルイソプチルケトン	150	150	150	150	150
		- I 	· I	· I	I ——
固形分濃度(%)	40	40	40	40	40
Mw (×10⁻⁴)	3.0	3.0	1 3.0	2.5	3.0
保存安定性	良好	良好	良好	良好	良好

【0122】参考例6 <シリル基含有ビニル重合体(b')の合成>

還流冷却器、視拌機を備えた反応器に、メチルメタクリレート70部、nーブチルアクリレート40部、アーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン20部、アクリル酸5部、2ーヒドロキシエチルメタクリレート13部、1,1,1ートリメチルアミンメタクリルイミド2部およびiープロピルアルコール150部メチルエチルケトン50部、メタノール25部を加えて混合した後、撹拌しながら80℃に加温し、この混合物にアゾビスイソバレロニトリル4部をキシレン10部に溶解した溶液を30分間かけて滴下した後、80℃で5時間反応させて固形分濃度40%のシリル基含有ビニル重合体溶液

(b'-1)を得た。

【0123】合成例1~9、比較合成例1~2

還流冷却器、撹拌機を備えた反応器に、表2および表3に示す各成分(水と後添加成分を除く)を加えて混合し、水を添加後撹拌し、60℃で5時間反応させた。次いで、後添加成分を加えて室温まで冷却し、固形分濃度20%の本発明のコーティング組成物(A)~(K)および比較用の組成物(a)~(b)を得た。得られた組成物の保存安定性を評価した。評価結果を表2および表3に併せて示す。

[0124]

【表2】

合成例	1	2	3	4	5	6	7
組成物名	A	B	1 C		E	—— P	G
混合成分(部)_	1	1	1	1	1	1	ı
(a) 成分;	1	1	1	1	1	1	ı
メチルトリメトキシシラン	70	70	70	70	70	70	70
ジメチルジメトキシシラン	1 30	30	30	30	1 30	30	30
(b) 成分; (B-1)	50		1	1	1	1	10
(B-2)	i	50	1	i	1	İ	i
(B-3)	l	1	50	Ì	1	i	i
(B-4)	ı	1	ĺ	50	İ	i I	Ì
(B-5)	1	ı	İ	1	50	30	i
(b' −1)	1	İ	ĺ	İ	1	20	İ
(c)成分;	i	İ	ı	İ	i	Ì	i
ジーi- プロポキシ・エチ	i	İ	İ	i I	İ	i	I 5
ルアセチルアセトナートア	ı	İ	l	i	i I	i I	1
ルミニウム	İ	İ	İ	i	i	i I	i
トリス(エチルアセトア	5	5	5	1 5	I 5	5	i
セテート) アルミニウム	i	İ	1	i	ì	1	i.
水	1 10	10	1 10	10	10	1 10	10
メチルエチルケトン	l 160	160	1 160	160	160	160	120
i-プロピルアルコール	40	40	40	1 40	40	l 40	I 30
後添加成分〔(d)成分〕	1	l	1	İ	i -	. 	1
アセチルアセトン	I 5	5	! 5	I 5	I 5	1 5	I 5
Mw (×10 ⁻⁴)	1.6	1.4	1.5	11.4	1.4	1.5	11.0
保存安定性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
						. ~~	. ~~?!

[0125]

合成例・比較合成例	合成例				比較合成例		
	8	9	10	11	1	1 2 1	
組成物名	<u>H</u>	I I	1 1	<u> </u>	a	 	
混合成分(部)	1		l		1		
│ (a) 成分;	1	l	I	1	1	1 1	
メチルトリメトキシシラン	70	70	70	70	70	1 1	
 ジメチルジメトキシシラン	30	30	30	30	30	1 1	
(b) 成分; (B−1)	3 50	l 50	50	50		100	
(b"-1)	i	l	I	l	50	1 1	
(c)成分;	l	1		I	1.	1	
l ジ-i- プロポキシ・エチルアセ	I	I	I	l	5	1 1	
チルアセトナートアルミニウム	l	1		l		1 1	
 トリス(エチルアセトアセテー	5	5	5	5	l	1 1	
卜)アルミニウム	I	1	l	l	ı	1 1	
水	10	10	10	i	10	1 1	
 メチルエチルケトン	160	160	160	160	160	100	
i-プロピルアルコール	40	40	40	40	40	1 . [
後添加成分	1		l	1	1] [
(d) 成分; アセチルアセトン	5	5	5	5	5	1 1	
(e)成分;酸化亚鉛(*1)	I	25	1	1	1	1 1	
アナターゼ型TiO : (*2)	I	1	l 25	1		1 1	
銀リン酸亜鉛カルシウム	l	l	l	 3	ļ	1 1	
Mw (×10 ⁻⁴)	1.5	2.0	1.5	1.5	1.6	3.0	
保存安定性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	

【0126】(*1): トルエン分散酸化亜鉛(固形分 濃度30%)

(*2):水分散 (pH4) アナターゼ型酸化チタン (固形分30%)

(*3):粒子径0.1 μm

【0127】参考例7 <下塗り用コーティング組成物の合成>

還流冷却器、撹拌機を備えた反応器に、メチルトリメトキシシラン70部、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン30部、水20部、iープロピルアルコール150部および10-2mol/1塩酸水溶液20部を加えてよく攪拌し、60℃で4時間反応させた。次いで、室温まで冷却し、トルエン分散酸化亜鉛(固形分濃度30%)20部を添加して、固形分濃度20%の組成物を得た。得られた組成物100部に、iープロピルアルコール100部を加えてよく混合した後、ジブチルスズジアセテートとシリケートオリゴマーからなる反応物のiープロピ

ルアルコール溶液 (固形分15%)を10部添加、よく 攪拌し、下塗り用コーティング組成物 (i-1)を得た。

【0128】参考例8~10 <下塗り用コーティング 組成物の合成>

還流冷却器、撹拌機を備えた反応器に、表4に記載した種類、部数の各成分(後添加成分以外)を加えてよく攪拌し、60℃で4時間反応させた。次いで、室温まで冷却し、後添加成分を添加して固形分濃度20%の組成物を得た。得られた組成物100部に、iープロピルアルコール100部を加えてよく混合した後、ジブチルスズジアセテートとシリケートオリゴマーからなる反応物のiープロピルアルコール溶液(固形分15%)を10部添加、よく攪拌し、下塗り用コーティング組成物(iiー1)~(ii-3)を得た。

[0129]

【表4】

参考 例	8	J 9	10
組成物番号	ji-1	i i-2	ii-3
混合成分(部)			
(a)成分		1	J
メチルトリメトキシシラン	70	l 70	1 70
ジメチルジメトキシシラン	30	30	30
(b') 成分		1	I
(b'-1)	50	350	I
ポリエステル樹脂(* 1)	ì	1	700
(c)成分	1	I	I
ジーI- プロポキシ・エチルアセチルアセ	5	1 5	5
トナートアルミニウム		1	l .
水	10	10	10
i-プロピルアルコール	30	100	l
エチレングリコールモノプチルエーテル	30	l 50	l
I		l 50	1
後添加成分		I	1
(d) 成分		1	I
アセチルアセトン	5	j 5	5
(e) 成分		l	1

【0130】(*1)高松油脂(株)製ポリエステル樹脂(固形分濃度20%)

【0131】参考例11 <下塗り用コーティング組成物の調製>

参考例6で得られた(b'-1)溶液100重量部に、メチルエチルケトン80重量部およびi-7ロビルアルコール20重量部を加えてよく撹拌し、固形分濃度20%の下塗り用コーティング組成物(p-1)を得た。

【0132】実施例1~15、比較例1~2

厚さ1.5cmの窯業系基材表面に、必要に応じて下塗り用コーティング材および本発明のコーティング組成物を乾燥膜厚が2μmになるように塗布、乾燥し、建材のサンプルとした。得られたサンプルに対して各種評価を行った。結果を表5~7に併せて示す。

[0133]

【表5】

実施例	1	12	3	 4	5	6	7	18
***************************************	1-	· 1 ——	· I ——	- I 	-	· I ——	· I ——	-
組成物 下塗り	1 -	p-1	ii-]	1 11-2	111-3	11-1	. 11-1	L 11-1
上塗り	I A	A	A	A	I A	l B	I C	D
	ı —	·	-	- 1	· I ——	·	· I ——	- 1
密着性(個数/100)	100	100	100	100	100	100	100	100
鉛筆硬度	48	4H	4H	1 4H	4H	4H	4H	4H
耐アルカリ性	良好	良好	- 良好	一良好	一良好	良好	良好	- 良好
耐有機薬品性	良好	良好	- 良好	- 良好	- 良好	良好	良好	- 良好
耐湿性	良好	良好						1 良好
耐候性	良好	良好	良好	- 良好	良好	良好	良好	良好
耐水性	良好	良好			良好		良好	
耐温水性	良好	良好	良好	- 良好	- 良好	良好	良好	良好
耐汚染性	10	10	10	10	10	10	10	10
透明性	10	10	0	10	10	10	10	100
撥水性	10	10	10	10	i Ø	10	10	100
水の接触角(度)	1110	1110	110	1 110	1110	1110	1110	1 109
油の接触角(度)	1 75	1 75	75	1 75	75	1 75	75	1 75
114-13K/15K/-1 (DE)	, 10	, 10	1 10	1 19	1 10	1 10	1 10	ן וט

[0134]

【表6】

 実施例	9 10 11 12 13 14 15
	-
組成物 下塗り	
上塗り	IR IP IG IH II I I I K I
	-
密着性(個数/100)	100 100 100 100 100 100
鉛筆硬度	4H 4H 4H 4H 4H 4H 4H
耐アルカリ性	良好 良好 良好 良好 良好 良好
耐有機薬品性	良好 良好 良好 良好 良好 良好
一耐湿性	良好 良好 良好 良好 良好 良好
耐候性	良好 良好 良好 良好 良好 良好
耐水性	良好 良好 良好 良好 良好 良好
耐温水性	良好 良好 良好 良好 良好 良好
一耐污染性	10 10 10 10 10 10 1
透明性	10 10 10 10 10 10 1
撥水性	10 10 10 10 10 10 1
水の接触角 (度)	110 109 110 109 110 110 104
油の接触角(度)	74 75 74 75 74 74 70

【0135】 【表7】

比較例	1	1	1	2	ļ
組成物 「下塗り	- . 	_	- 1 - 	_	- I I
上登り	1	8	!	b	1
密着性(個数/100)	- I -	100	- I ·	80	۱ - ا
鉛筆硬度	1	2H	1	2H	1
耐アルカリ性	1	良好	ı	良好	1
耐有機薬品性	1	良好	1	良好	1
耐湿性	1	良好	1	良好	١
耐候性	1	良好	Ι	劣化	١
耐水性	1	良好	1	良好	1
耐温水性	i	良好	1	良好	1
耐汚染性	1	0	1	Δ	1
透明性	ı	•	1	•	1
撥水性	1	Δ	1	Δ	1
水の接触角(度)	1	95	-	120	1
油の接触角(度)	1	65	1	71	1

表8に記載した各基材に、必要に応じて表8に記載した下塗り用コーティング組成物を乾燥膜厚が10μmになるように塗布、乾燥し、次いで表8に記載した本発明のコーティング組成物を乾燥膜厚が2μmになるように塗布、乾燥し、建材のサンプルとした。得られたサンプルに対して密着性および耐候性の評価を行った。結果を表8に併せて示す。

【0137】 【表8】

【0136】実施例14~20

基材	下塗り層	上盤り層	密着性	 耐候性
16 木片セメント板	ウレタン樹脂	A.	100	一 ——
(18mm 厚)	/i i-2		l	! 1
17 発泡コンクリート	ウレタン樹脂	Α	100	良好
1 1	/i i-2		1	1 1
18 レンガ	i ii-2	A	100	良好
19 ステンレス板	11-3	Α	100	良好
20 アルミ板	ii-1	Α	100	良好
21 ガラス	l - i	Α	100	良好
22 シリコンコーキング材	11-2	Α	100	良好
│23│メッキ鋼板	アクリルメラ	Α	100	良好
1 1	ミン/ii-1		1	
24 ポリカーポネート樹脂板	ii-3	Α	100	良好

[0138]

【発明の効果】本発明の建材用コーティング組成物は、 特定のオルガノシラン成分とシリル基を有するフッ素系 重合体を含有しているため、保存安定性に優れ、かつ密 着性、耐アルカリ性、耐有機薬品性、耐候性、耐湿性、 耐(温)水性などを低下させずに、耐汚染性などが改良 された塗膜を形成することができる。しかも、該塗膜は、硬度が高く、耐久性、耐摩耗性に優れ、撓水性および挽油性による防汚性機能を有する。従って、長期的に 美観を損なわず、メンテナンスフリーの建材用として有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BD122 BD132 BD142 BD152 BD162 BE042 BG072 BQ002 CP021 CP031 FD010 FD030 FD050 FD140 FD150 FD180 FD310 FD320 GH00 GL00 **HA05 HA08** 4J038 CA021 CA022 CA132 CC011 CC012 CC021 CC022 CC071 CC072 CC081 CC082 CC091 CC092 CD091 CD092 CD111 CD112 CD121 CD122 CD131 CE051 CE052 CG011 CG012 CG141 CG142 CG171 CG172 CH031 CH032 CH041 CH042 CH071 CH072 CH111 CH112 CH121 CH122 CH171 CH172 CH231 CH232 CL001 CL002 DL021 DL022 DL031 DL032 DL051 DL052 DL101 DL102 GA12 GA15 JC32 JC34 KA04 KA06 MA07 NA03 NA04 NA05 NA07 NA11 NA14 PB05 PC02 PC03 PC04 PC06 PC08 PC10